



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 102 15 108 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 F 8/30**  
C 08 F.10/10

⑳ Aktenzeichen: 102 15 108.3  
㉔ Anmeldetag: 5. 4. 2002  
㉕ Offenlegungstag: 16. 10. 2003

**DE 102 15 108 A 1**

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦④ Vertreter:  
Reitstötter, Kinzebach & Partner GbR, 67059  
Ludwigshafen

⑦② Erfinder:  
Rath, Hans Peter, Dr., 67269 Grünstadt, DE; Lange,  
Arno, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE; Posselt,  
Dietmar, Dr., 69120 Heidelberg, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Polyisobutenamine

⑤⑦ Die Erfindung betrifft Polyisobutenamine der Formel I:  
R-X,  
worin R für einen Polyisobutenylrest mit einem zahlen-  
mittleren Molekulargewicht  $\bar{M}_n$  im Bereich von 500 bis  
1500 steht, der eine Polydispersität  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  unterhalb von  
1,4 aufweist und X für einen Aminogruppen aufweisen-  
den organischen Rest steht, ein Verfahren zu ihrer Her-  
stellung sowie ihre Verwendung als Detergensadditiv in  
Kraftstoffzusammensetzungen. Die Erfindung betrifft  
auch Additivkonzentrate, die wenigstens ein Polyisobute-  
namin in einer Menge von 0,1 bis 80 Gew.-% enthalten.

**DE 102 15 108 A 1**

5

10

15



30

3.5

40

45

50

55

60



umfasst, worin m für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht und FG Halogen, Alkyloxy oder Acyloxy bedeutet, wenn das Molverhältnis von Lewisäure zu Verbindung III im Bereich von 5 : 1 bis 1 : 20 liegt. Die auf diese Weise erhältlichen Polyisobutenamine können aufgrund des hohen Anteils an reaktiven olefinischen Endgruppen in an sich bekannter Weise in Polyisobutenamine umgewandelt werden.

[0011] Die vorliegende Erfindung betrifft somit Polyisobutenamine der allgemeinen Formel I:

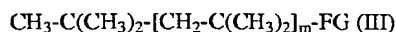
R-x (I)

worin R für einen Polyisobutenylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $\bar{M}_N$  im Bereich von 500 bis 1500 steht, der eine Polydispersität  $\bar{M}_W/\bar{M}_N$  unterhalb von 1,4 aufweist und X für einen Aminogruppen aufweisenden organischen Rest steht.

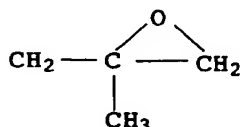
[0012] Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Polyisobutenamine I, das die folgenden Schritte umfasst:

i) Polymerisation von Isobuten in Gegenwart eines Initiatorsystems, umfassend

- a) eine Lewis-Säure, ausgewählt unter kovalenten Metallchloriden und Halbmetallchloriden,
- b) und wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel III,



worin m für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht und FG Halogen, OH, Alkyloxy, Acyloxy,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$  oder eine Gruppe



bedeutet,

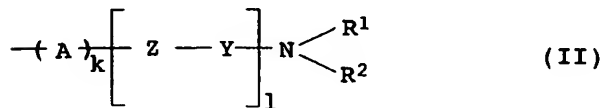
in einem gegenüber der Lewis-Säure inerten Lösungsmittel bei einem Molverhältnis von Lewisäure zu Verbindung III im Bereich von 5 : 1 bis 1 : 20, insbesondere 2 : 1 bis 1 : 10 und insbesondere 1 : 1 bis 1 : 5, wobei man ein Polyisobuten mit einem Gehalt olefinischer Endgruppen von wenigstens 80 Mol% erhält, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $\bar{M}_N$  im Bereich von 500 bis 1500 und eine Polydispersität  $\bar{M}_W/\bar{M}_N$  unterhalb von 1,4 aufweist,

ii) Einführen eines Aminogruppen aufweisenden Restes an der olefinischen Doppelbindung des in Schritt i) erhaltenen Polyisobutens in an sich bekannter Weise.

[0013] Unter Polyisobutenylresten versteht man solche organischen Kohlenwasserstoffreste, die zu einem überwiegenden Anteil, vorzugsweise zu 80 Mol% und insbesondere zu 90 Mol% aus Wiederholungseinheiten der Formel  $[\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-}]$  aufgebaut sind, wobei auch solche Reste erfasst sein sollen, worin das Kohlenstoffatom, welches dem die Gruppe X tragenden C-Atom benachbart ist, herstellungsbedingt auch eine OH-Gruppe aufweisen kann. Die Gruppe X kann sowohl an das  $\alpha$ -C-Atom als auch an das  $\beta$ - oder  $\gamma$ -C-Atom des Polyisobutenylrestes gebunden sein (siehe Formeln A und B).

[0014] Bevorzugt sind solche Polyisobutene mit einer Polydispersität  $\bar{M}_W/\bar{M}_N$  bis 1,3 und insbesondere bis 1,2. Das zahlenmittlere Molekulargewicht  $\bar{M}_N$  liegt vorzugsweise im Bereich von 600 bis 1400, insbesondere 650 bis 1300 z. B. bei etwa 670 oder 1300.

[0015] Geeignete Gruppen X sind grundsätzlich alle organischen Reste, die wenigstens eine, z. B. 1 bis 40 basische, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen aufweisen. Das Molekulargewicht dieser Reste X sollte vorzugsweise das Molekulargewicht des Polyisobutenylrestes nicht überschreiten und liegt vorzugsweise im Bereich von 16 bis 1000. Beispiele für geeignete funktionelle Gruppen X gehorchen der allgemeinen Formel II



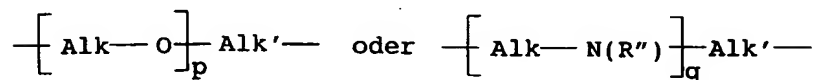
worin k und l unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten,

A Methylen oder Phenylen bedeutet,

Z für O oder  $\text{NR}'$  steht, worin

R' Wasserstoff, Alkyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder eine Gruppe  $\text{-Y-NR}^1\text{R}^2$  bedeutet,

-Y- eine Gruppe



bedeutet, worin Alk für  $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkylen steht, p und q unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 25 und R'' für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl stehen, und Alk' für Alkylen, das durch 1, 2 oder 3 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder für Cycloalkylen steht,

- $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, Aryl oder Aralkyl oder eine Gruppe  $Y-NR^3R^4$  steht, worin Y die zuvor genannten Bedeutungen hat und  $R^3$ ,  $R^4$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, Aryl oder Aralkyl stehen,  $R^3$  und  $R^4$  zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten, gesättigten Heterocyclus bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, ausgewählt unter Sauerstoff und Stickstoff, enthält;
- $R^1$  und/oder  $R^2$  auch für R oder  $-CH_2-R$  stehen kann, sofern  $l = 0$  ist, wobei R die oben angegebene Bedeutung besitzt, oder
- $R^1$  und  $R^2$  zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten, gesättigten Heterocyclus bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, ausgewählt unter Sauerstoff und Stickstoff, enthält.
- [0016] Alkyl steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 und vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen z. B. für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, 2-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, iso-Pentyl, Neopentyl, n-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, n-Heptyl, 2-Ethylhex-1-yl, 2-Methylhex-1-yl, n-Octyl, n-Decyl, 2-Methyldec-1-yl, n-Dodecyl, etc.
- [0017] Cycloalkyl steht für einen cycloaliphatischen Rest mit vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen, der durch 1, 2, 3 oder 4 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann, z. B. für Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, 1-Methylcyclopentyl, 1-Methylcyclohexyl, 4,4-Dimethylcyclohexyl.
- [0018] Aryl steht z. B. für Phenyl oder Naphthyl, das wie Cycloalkyl substituiert sein kann.
- [0019] Aralkyl steht für Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, das durch Aryl, insbesondere Phenyl substituiert ist, also z. B. für Benzyl oder Phenylethyl.
- [0020] Hydroxyalkyl steht für Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 6 und insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, das eine Hydroxygruppe als Substituenten aufweist: z. B. für 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxybutyl, 2-, 3- oder 4-Hydroxybutyl.
- [0021] Aminoalkyl steht für Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 6 und insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, das eine  $NH_2$ -,  $NH(C_1-C_4\text{-alkyl})$ - oder  $N(C_1-C_4\text{-alkyl})_2$ -Gruppe als Substituenten aufweist: z. B. für 2-Aminoethyl, 2- oder 3-Aminopropyl, 2-Methylaminoethyl, 2- oder 3-Methylaminopropyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2- oder 3-Dimethylaminopropyl.
- [0022] Alkyl oxy steht für über ein Sauerstoffatom gebundenes Alkyl. Dementsprechend stehen Aryloxy, Cycloalkyloxy und Arylalkyloxy für über ein Sauerstoffatom gebundenes Aryl, Cycloalkyl bzw. Arylalkyl.
- [0023] Acyloxy steht für einen über Sauerstoff gebundenen Alkylcarbonyl-Rest, der vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome im Alkylteil aufweist, z. B. für Acetyloxy, Propionyloxy, Butyroxyc etc.
- [0024] Alkylen steht für eine zweiwertige lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen, wobei die beiden freien Valenzen sich vorzugsweise an verschiedenen C-Atomen befinden. C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen steht demnach z. B. für 1,2-Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen. C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylen steht demnach für die bei C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylen genannten Gruppen sowie z. B. für Butan-1,2-diyl, Butan-2,3-diyl, Butan-1,3-diyl oder Butan-1,4-diyl, Pentan-1,2-diyl, Pentan-2,3-diyl, Pentan-1,3-diyl, Pentan-1,4-diyl, Pentan-2,4-diyl oder Pentan-1,5-diyl, Hexan-1,6-diyl, 2,2,4-Trimethylpentan-1,4-diyl, Octan-1,8-diyl etc. In den Alkylengruppen können auch ein oder zwei Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sein, die weder zueinander noch den Verknüpfungsstellen benachbart sind. Derartige Alkylengruppen weisen in der Regel 5 bis 20 C-Atome auf. Beispiele hierfür sind: 3-Oxapentan-1,5-diyl, 3-Oxaheptan-1,6-diyl, 4-Oxaheptan-1,7-diyl, 3,6-Dioxaocetan-1,8-diyl, 3,7-Dioxanonan-1,9-diyl, 4,7-Dioxadecan-1,10-diyl, 4,8-Dioxaundecan-1,11-diyl, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diyl, 4,11-Dioxatetradecan-1,14-diyl.
- [0025] C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkylen steht für einen zweiwertigen cycloaliphatischen Rest mit vorzugsweise 5 bis 20 C-Atomen. Beispiele hierfür sind Cyclopentan-1,2- und Cyclopentan-1,3-diyl, Cyclohexan-1,2-diyl, Cyclohexan-1,3-diyl und Cyclohexan-1,4-diyl, Cycloheptan-1,2-diyl, Cycloheptan-1,3-diyl und Cycloheptan-1,4-diyl.
- [0026] Unter den Verbindungen der Formel I sind solche Verbindungen bevorzugt, die keine aromatischen Gruppen aufweisen. Grundsätzlich sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel I bevorzugt, worin die Reste  $R^1$  und  $R^2$  eine der nachfolgend angegebenen Bedeutungen aufweisen: Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Aminoethyl, 3-Aminopropyl, 2-Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminoethyl, 3-Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminopropyl, oder Resten der Formeln  $[CH_2-CH_2-O]_p-CH_2-CH_2OH$  und  $[CH_2-CH_2-NH]_{q'}-CH_2-CH_2NH_2$ , worin p' und q' unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 10 stehen; sowie solche Verbindungen der Formel I, worin  $NR^1R^2$  für einen Piperidin-, Piperazin-, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)piperazin- oder einen Morpholin-Rest steht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stehen  $R^1$  und  $R^2$  für Wasserstoff.
- [0027] Wenn k für 1 steht bedeutet A vorzugsweise Methylen. Wenn l für 1 steht, bedeutet R' vorzugsweise Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Aminoethyl, 3-Aminopropyl, 2-Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminoethyl, 3-Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminopropyl oder einen Rest der Formeln  $[CH_2-CH_2-O]_p-CH_2-CH_2OH$  oder  $[CH_2-CH_2-NH]_{q'}-CH_2-CH_2NH_2$ , worin p' und q' unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 10 stehen. In der Gruppe Y steht dann Alk vorzugsweise für 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen oder 1,3-Propylen. R" steht dann vorzugsweise für Wasserstoff und Alk' steht vorzugsweise für Alkylen mit 2 bis 10 C-Atomen, das durch 1, 2 oder 3 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann.
- [0028] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Polymerisation des Isobutens durch das Initiatorsystem, umfassend eine Lewis-Säure und wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel III ausgelöst. Man nimmt an, dass die Lewis-Säure mit der Verbindung III ein Carbokation oder zumindest einen ionogenen Komplex bildet, der mit der olefinisch ungesättigten Doppelbindung des Isobutens wechselwirkt und dabei eine positive (Partiell)Ladung auf dem tertiären Kohlenstoffatom des Isobutens erzeugt. Diese wiederum wechselwirkt mit einem weiteren Isobutenmolekül unter Fortsetzung der Polymerisationsreaktion.
- [0029] Die Begriffe "Carbokation" und "kationogener Komplex" sind nicht streng voneinander getrennt, sondern umfassen alle Zwischenstufen von solvens-getrennten Ionen, solvens-getrennten Ionenpaaren, Kontaktionenpaaren und stark polarisierten Komplexen mit positiver Partialladung an einem C-Atom der Verbindung I.
- [0030] Als Lewis-Säuren kommen beispielsweise die (Halb)metallchloride  $BCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $VCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $FeCl_3$  in Betracht. Bevorzugte (Halb)metallchloride sind  $BCl_3$  und  $TiCl_4$ .
- [0031] Unter den Verbindungen der Formel III sind solche Verbindungen bevorzugt, in denen m für 1, 2, 3 oder 4 steht. FG steht vorzugsweise für Halogen und insbesondere für Chlor.

[0032] In der Regel wird man zur Herstellung der Polyisobutene im erfindungsgemäßen Verfahren die Verbindung III in einer Menge von wenigstens  $10^{-2}$  mol pro mol Isobuten, vorzugsweise im Bereich von 0,02 bis 0,3 und insbesondere im Bereich von 0,05 bis 0,2 mol je mol Isobuten einsetzen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass das erreichte Molekulargewicht des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyisobutens von der Menge an Verbindung III dergestalt abhängt, dass mit zunehmender Menge an Verbindung III, bezogen auf Isobuten, das Molekulargewicht des Polyisobutens abnimmt.

[0033] Die Lewis-Säure wird zur Herstellung der Polyisobutene im erfindungsgemäßen Verfahren naturgemäß in einer Menge eingesetzt, die zur Bildung des Initiatorkomplexes ausreicht. Dies ist in der Regel bereits bei geringen Konzentrationen der Lewis-Säure im Reaktionsmedium, in der Regel wenigstens 0,01 mol/l, gewährleistet. In der Regel wird daher die Lewis-Säure im Reaktionsmedium eine Konzentration von 3 mol/l, vorzugsweise 2 mol/l und besonders bevorzugt 1 mol/l nicht überschreiten. Insbesondere liegt die Konzentration im Bereich von 0,1 bis 2 mol/l und besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 1 mol/l.

[0034] Vorzugsweise umfasst das Initiatorsystem zusätzlich zu den Verbindungen III wenigstens eine weitere aprotisch polare Verbindung IV, die zur Komplexbildung mit der Lewis-Säure oder dem unter Reaktionsbedingungen gebildeten Carbokation oder ionogenen Komplex aus Lewis-Säure und Verbindung I geeignet ist. Hierbei handelt es sich um sogenannte Lewis-Basen (Elektronendonatoren), die wenigstens ein freies Elektronenpaar an wenigstens einem Heteroatom aufweisen, das beispielsweise ausgewählt ist unter Sauerstoff-, Stickstoff-, Phosphor- und Schwefelatomen.

[0035] Beispiele für derartige Donorverbindungen IV sind Pyridine wie Pyridin und substituierte Pyridine, insbesondere sterisch gehinderte Pyridine, weiterhin N,N-Dialkylamide von aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren wie N,N-Dimethylacetamid, N-Alkylactame wie N-Methylpyrrolidon, Dialkylether wie Diethylether und Diisopropylether, cyclische Ether, wie Tetrahydrofuran, Trialkylamine wie Triethylamin, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester aliphatischer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren wie Ethylacetat, Dialkylthioether oder Alkylarylthioether wie Methylphenylsulfid, Dialkylsulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Alkylnitrile wie Acetonitril und Propionitril, Trialkylphosphine oder Triarylphosphine wie Trimethylphosphin, Triethylphosphin, Tri-n-butylphosphin und Triphenylphosphin und nicht polymerisierbare, aprotische siliziumorganische Verbindungen, die wenigstens einen über Sauerstoff gebundenen organischen Rest aufweisen. Dieser Rest weist in der Regel 1 bis 20 Kohlenstoffatome auf. Beispiele für derartige Reste sind Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Arylalkyl-, Arylalkoxy- und Acyloxy (= Alkylcarbonyloxy).

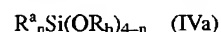
[0036] Unter den vorgenannten Donoren sind Pyridin und sterisch gehinderte Pyridin-Derivate sowie insbesondere siliziumorganische Verbindungen bevorzugt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man als Donor wenigstens eine siliziumorganische Verbindung ein.

[0037] Sterisch gehinderte Pyridine sind solche die zumindest in der 2- und 6-Position des Pyridinrings sterisch anspruchsvolle Alkylgruppen aufweisen, z. B. 2,6-Diisopropylpyridin und 2,6-Di-tert.-butylpyridin.

[0038] Der Donor IV und insbesondere die siliziumorganische Verbindung wird vorzugsweise in einer Menge eingesetzt, dass das Molverhältnis von Donormolekülen IV zu den Metallatomen bzw. den Halbmetallatomen in der Lewis-säure im Bereich von 1 : 1000 bis 1 : 1, vorzugsweise im Bereich von 1 : 1000 bis 1 : 2, und besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 1000 bis 1 : 5, liegt.

[0039] Die als Donor IV geeigneten siliziumorganischen Verbindungen können ein oder mehrere, z. B. 2 oder 3, Siliziumatome mit wenigstens einem über Sauerstoff gebundenen organischen Rest aufweisen. Bevorzugt sind solche siliziumorganischen Verbindungen, die einen, zwei oder drei, und insbesondere 2 oder 3 über Sauerstoff gebundene organische Reste je Siliziumatom aufweisen.

[0040] Bevorzugte siliziumorganische Verbindungen sind solche, die die allgemeine Formel IVa aufweisen:



worin n für 1, 2 oder 3 steht,

R<sup>a</sup> gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Aryl oder Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl bedeuten, wobei die drei letztgenannten Reste auch eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppen als Substituenten aufweisen können, und

R<sup>b</sup> gleich oder verschieden sind und C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl bedeuten oder für n = 1 oder 2 zwei verschiedene Reste R<sup>b</sup> auch eine 2- oder 3-gliedrige Alkyl-Einheit bilden können.

[0041] In Formel IVa steht die Variable n vorzugsweise für 1 oder 2. Die Variable R<sup>a</sup> bedeutet vorzugsweise eine C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppe, und insbesondere eine verzweigte oder über ein sekundäres C-Atom gebundene Alkylgruppe, wie Isopropyl, Isobutyl, 2-Butyl, oder eine 5-, 6- oder 7-gliedrige Cycloalkylgruppe. Die Variable R<sup>b</sup> steht vorzugsweise für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe.

[0042] Beispiele für derartige bevorzugte Verbindungen sind Dimethoxydiisopropylsilan, Dimethoxyisobutylisopropylsilan, Dimethoxydiisobutylsilan, Dimethoxydicyclopentylsilan, Dimethoxyisobutyl-2-butylsilan, Diethoxyisobutylisopropylsilan, Triethoxytoluylsilan und Triethoxybenzylsilan.

[0043] Als Isobuten-Einsatzstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich sowohl Isobuten selber als auch isobutenhaltige C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise C<sub>4</sub>-Raffinate aus Steamcrackern, C<sub>4</sub>-Schnitte aus der Isobutan-Dehydrierung, C<sub>4</sub>-Schnitte aus Steamcrackern, C<sub>4</sub>-Schnitte aus FCC-Crackern (FCC: Fluid Catalysed Cracking), sofern sie weitgehend von darin enthaltenen 1,3-Butadien befreit sind. Erfindungsgemäß geeignete C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffströme enthalten in der Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm Butadien. Bei Einsatz von C<sub>4</sub>-Schnitten als Einsatzmaterial übernehmen die von Isobuten verschiedenen Kohlenwasserstoffe die Rolle eines inerten Lösungsmittels.

[0044] Als Lösungsmittel kommen alle niedermolekularen, organischen Verbindungen in Betracht, die von den Verbindungen III und IV sowie von Isobuten, verschieden sind, die keine abstrahierbaren Protonen aufweisen und die unter den Polymerisationsbedingungen, gegebenenfalls als Mischung untereinander flüssig sind. Bevorzugte Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe, z. B. acyclische Alkane mit 2 bis 8 und vorzugsweise 3 bis 7 Kohlenstoffatomen wie Ethan,

Iso- und n-Propan, n-Butan und seine Isomere, n-Pentan und seine Isomere, n-Hexan und seine Isomere sowie n-Heptan und seine Isomere, cyclische Alkane mit 5 bis 8 C-Atomen wie Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, acyclische Alkane mit vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Ethen, Iso- und n-Propen, n-Buten, n-Penten, n-Hexen und n-Hepten, cyclische Olefine wie Cyclopenten, Cyclohexen und Cyclohepten, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Ethylbenzol, sowie Halogenkohlenwasserstoffe, z. B. halogenierte Alkane mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 Halogenatomen, ausgewählt unter Fluor oder insbesondere Chlor wie Methylchlorid, Dichlormethan, Trichlormethan, Ethylchlorid, 1,2-Dichlorethan und 1,1,1-Trichlorethan sowie Chloroform und Halogenaromaten wie Chlorbenzol.

[0045] Geeignet sind nicht nur die Lösungsmittel als solche sondern auch Mischungen dieser Lösungsmittel. Mischungen sind insbesondere dann bevorzugt, wenn das Lösungsmittel einen Schmelzpunkt oberhalb der gewünschten Polymerisationstemperatur aufweist.

[0046] Besonders bevorzugt sind Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische, die wenigstens einen Kohlenwasserstoff umfassen. Hierunter besonders bevorzugt sind Lösungsmittelgemische, die wenigstens einen Kohlenwasserstoff und wenigstens ein Halogenalkan umfassen. Hierunter besonders bevorzugt sind Lösungsmittelgemische, die wenigstens ein cyclisches oder acyclisches Alkan mit 4 bis 7 C-Atomen, insbesondere Hexan, und wenigstens ein Chloralkan, insbesondere Methylchlorid oder Methylenchlorid, umfassen. Ebenfalls besonders bevorzugt sind Lösungsmittelgemische, die wenigstens einen aromatischen Kohlenwasserstoff, insbesondere Toluol, und wenigstens ein Chloralkan, insbesondere Methylchlorid oder Methylenchlorid, umfassen. Das Volumenverhältnis von Kohlenwasserstoff zu halogeniertem Kohlenwasserstoff liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 1 : 10 bis 10 : 1, insbesondere im Bereich von 4 : 1 bis 1 : 4. Selbstverständlich umfassen die Chloralkane in diesen Mischungen keine Verbindungen, worin Chloratome an sekundären oder tertiären Kohlenstoffatomen sitzen. Ebenfalls besonders bevorzugt sind ternäre Lösungsmittelgemische, die wenigstens einen aromatischen Kohlenwasserstoff, insbesondere Toluol, wenigstens ein cyclisches oder acyclisches Alkan mit 4 bis 7 C-Atomen, insbesondere Hexan, und wenigstens ein Chloralkan, insbesondere Methylchlorid oder Methylenchlorid, umfassen. Das Volumenverhältnis der drei vorgenannten Komponenten wird dann so gewählt, dass das Verhältnis von Alkan zu Aromat im Bereich von 1 : 10 bis 10 : 1 liegt und das Volumenverhältnis von Alkan + Aromat zu Halogenalkan im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 1 liegt. Führt man die Polymerisation unter Siedekühlung durch, dann enthalten die Lösungsmittel bzw. die Lösungsmittelgemische noch bis zu 50 Vol.-%, z. B. 5 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Vol.-% einer leicht verdampfbaren Lösungsmittel-Komponente, z. B. Ethylen.

[0047] Es versteht sich von selbst, dass man die Polymerisation unter weitgehend aprotischen, insbesondere unter wasserfreien, Reaktionsbedingungen durchführt. Unter aprotischen beziehungsweise wasserfreien Reaktionsbedingungen versteht man, dass der Wassergehalt (bzw. der Gehalt an protischen Verunreinigungen) im Reaktionsgemisch weniger als 50 ppm, und insbesondere weniger als 5 ppm beträgt. In der Regel wird man daher die Einsatzstoffe vor ihrer Verwendung physikalisch und/oder durch chemische Maßnahmen trocknen. Beispielsweise kann man die als Lösungsmittel bevorzugt eingesetzten aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe nach üblicher Vorreinigung und Vortrocknung mit einer metallorganischen Verbindung, beispielsweise einer Organolithium-, Organomagnesium- oder Organoaluminium-Verbindung, in einer zur Entfernung von Wasserspuren aus dem Lösungsmittel ausreichenden Menge versetzen. Das so behandelte Lösungsmittel wird dann direkt in das Reaktionsgefäß einkondensiert. In ähnlicher Weise kann man auch mit den  $\alpha$ -Olefinen, den aromatischen Kohlenwasserstoffen und den zu polymerisierenden Monomeren, insbesondere dem Isobuten, verfahren.

[0048] Die Vorreinigung bzw. Vortrocknung der Lösungsmittel und des Isobutens erfolgt in üblicher Weise, vorzugsweise durch Behandlung mit festen Trocknungsmitteln wie Molekularsieben oder vortrockneten Oxiden wie Calciumoxid oder Bariumoxid. In analoger Weise kann man die Einsatzstoffe trocknen, für die eine Behandlung mit Metallalkylen nicht in Betracht kommt, beispielsweise die als Lösungsmittel verwendeten Alkylhalogenide, sowie die Verbindungen III und IV.

[0049] In der Regel wird man das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur (25°C) und vorzugsweise unterhalb von 0°C, z. B. im Bereich von 0 bis -140°C, vorzugsweise im Bereich von -30 bis -120°C, und besonders bevorzugt im Bereich von -40 bis -110°C durchführen. Dabei sind in der Regel umso höhere Reaktionstemperaturen möglich, je größer die Reinheit der eingesetzten Edukte ist. Der Reaktionsdruck ist von untergeordneter Bedeutung und richtet sich in bekannter Weise nach den verwendeten Apparaturen und sonstigen Reaktionsbedingungen.

[0050] Die Polymerisation des Isobutens bzw. des isobutenhaltigen Einsatzmaterials erfolgt spontan beim Vermischen des erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Initiatorsystems mit dem Isobuten bzw. dem isobutenhaltigen Einsatzmaterial in dem inerten organischen Lösungsmittel bei der gewünschten Reaktionstemperatur. Hierbei kann man so vorgehen, dass man Isobuten in dem inerten Lösungsmittel vorlegt, auf Reaktionstemperatur kühlt und anschließend das Initiatorsystem zugibt. Man kann auch so vorgehen, dass man das Initiatorsystem in dem Lösungsmittel vorlegt, und anschließend das Isobuten bzw. den isobutenhaltigen Einsatzstoff zugibt, entweder auf einmal oder nach Maßgabe des Verbrauchs. Außerdem kann man einen Teil oder die Gesamtmenge des Isobutens bzw. des isobutenhaltigen Einsatzstoffes in dem Lösungsmittel vorlegen und dann das Initiatorsystem zugeben. Die Restmengen an Isobuten bzw. isobutenhaltigem Einsatzstoff werden dann im Verlaufe der Reaktion, beispielsweise nach Maßgabe ihres Verbrauchs, zugeführt. Bei der Zugabe des Initiatorsystems wird man in der Regel so vorgehen, dass man die Komponenten des Initiatorsystems getrennt zugibt. Bei der hier beschriebenen diskontinuierlichen Fahrweise wird man in der Regel so vorgehen, dass man zuerst die Verbindung III und gegebenenfalls die Verbindung IV und anschließend die Lewis-Säure zugibt. Der Zeitpunkt der Initiatorzugabe gilt dann als der Zeitpunkt, an dem beide Komponenten des Initiatorsystems im Reaktionsgefäß enthalten sind. Beispielsweise kann man so vorgehen, dass man zunächst das Lösungsmittel, dann die Verbindung III und gegebenenfalls den Donor IV und dann einen Teil oder die Gesamtmenge des Isobutens bzw. des isobutenhaltigen Einsatzstoffes vorlegt, die Polymerisation durch Zugabe der Lewis-Säure startet, und anschließend gegebenenfalls noch vorhandene Restmengen an Isobuten bzw. isobutenhaltigem Einsatzstoff der Polymerisation zuführt. Es ist aber auch möglich, zunächst das Lösungsmittel, dann die Lewis-Säure und einen Teil oder die Gesamtmenge des Isobutens oder des

isobutenhaltigen Einsatzstoffs vorzulegen und dann die Polymerisation durch Zugabe der Verbindung III und gegebenenfalls der Verbindung IV zu starten, jedoch führt diese Vorgehensweise zu einer etwas breiteren Molekulargewichtsverteilung.

[0051] Neben der hier beschriebenen diskontinuierlichen Vorgehensweise kann man die Polymerisation auch als kontinuierliches Verfahren ausgestalten. Hierbei führt man die Einsatzstoffe, d. h. die zu polymerisierenden Monomere, das Lösungsmittel sowie das Initiatorsystem der Polymerisationsreaktion kontinuierlich zu und entnimmt kontinuierlich Reaktionsprodukt, so dass sich im Reaktor mehr oder weniger stationäre Polymerisationsbedingungen einstellen. Die Komponenten des Initiatorsystems können dabei sowohl getrennt als auch gemeinsam, vorzugsweise verdünnt im Lösungsmittel zugeführt werden. Das zu polymerisierende Isobuten bzw. die isobutenhaltigen Einsatzstoffe können als solche, verdünnt mit einem Lösungsmittel oder als isobutenhaltiger Kohlenwasserstoffstrom zugeführt werden. Beispielsweise kann die Zugabe der im Lösungsmittel verdünnten Komponenten des Initiatorsystems über Mehrstoffdüsen erfolgen, um eine gute Durchmischung der Komponenten zu erreichen.

[0052] Die Abführung der Reaktionswärme bei der diskontinuierlichen wie auch bei der kontinuierlichen Reaktionsführung erfolgt in üblicher Weise, beispielsweise durch intern eingebaute Wärmetauscher, durch außenliegende Wärmetauscher und/oder durch Wandkühlung und/oder unter Ausnutzung einer Siedekühlung. Hier hat sich insbesondere die Verwendung von Ethen und/oder Mischungen von Ethen mit anderen Kohlenwasserstoffen und/oder Halogenkohlenwasserstoffen als Lösungsmittel bewährt, da Ethen nicht nur preiswert ist, sondern auch einen Siedepunkt im gewünschten Polymerisationstemperaturbereich aufweist.

[0053] Als Reaktionsgefäße für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen grundsätzlich alle Reaktoren in Betracht, wie sie üblicherweise bei einer kationischen Polymerisation von Isobuten, z. B. einer kationischen Polymerisation von Isobuten mit Bortrifluorid-Sauerstoff-Komplexen, eingesetzt werden. Insoweit wird hier auf den einschlägigen Stand der Technik verwiesen. Bei diskontinuierlicher Reaktionsführung kommen die hierfür üblichen Rührkessel in Betracht, die vorzugsweise mit einer Siedekühlung, außenliegenden (externen) Wärmetauschern, geeigneten Mischern, Zuläufen, Wärmetauscherelementen und Inertisierungsvorrichtungen ausgerüstet sind. Die kontinuierliche Reaktionsführung kann in den hierfür üblichen Reaktionskesseln, Reaktionskaskaden, Rohrreaktoren, Rohrbündelreaktoren, insbesondere kreisförmig geführten Rohr- und Rohrbündelreaktoren, durchgeführt werden, die vorzugsweise in der oben für Reaktionskessel beschriebenen Weise ausgerüstet sind.

[0054] Zur Gewinnung der Polyisobutene aus dem Reaktionsgemisch wird dieses im Anschluß an die Polymerisation in der für kationische Polymerisationsreaktionen üblichen Weise deaktiviert, vorzugsweise durch Zugabe einer protischen Verbindung, insbesondere durch Zugabe von Alkoholen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec.-Butanol oder tert.-Butanol, oder deren Mischungen mit Wasser. Vorzugsweise werden die zur Deaktivierung verwendeten Substanzen in einem Verdünnungsmittel, beispielsweise einem der so genannten Lösungsmittel, eingesetzt, um eine unerwünschte Viskositätssteigerung zu vermeiden. Im Übrigen sei auch hier auf den eingangs zitierten Stand der Technik zur Polymerisation von Bortrifluorid mit Isobuten verwiesen, dessen Maßnahmen zur Aufarbeitung in analoger Weise auf das erfindungsgemäße Verfahren übertragen werden können.

[0055] Vorzugsweise wird das zur Deaktivierung verwendete Mittel oder dessen Mischung mit einem inerten Lösungsmittel vor der Deaktivierung auf Polymerisationstemperatur abgekühlt, um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden.

[0056] Anschließend werden in der Regel die Lösungsmittel in geeigneten Aggregaten, beispielsweise in Rotations-, Fallfilm- oder Dünnschichtverdampfern oder durch Flash-Verdampfung (Entspannung der Reaktionslösung hinter einem Wärmetauscher in Rohrleitungen oder durch eine Loch/Düsenplatte) entfernt. In der Regel wird man zur Entfernung des Lösungsmittels Unterdruck, z. B. im Bereich von 0,1 bis 800 mbar, bevorzugt 1 bis 100 mbar, anlegen. Die Sumpftemperatur beträgt vorzugsweise 50°C bis 250°C und insbesondere 150°C bis 230°C. Die Anwendung erhöhter Temperaturen, z. B. oberhalb 150°C, insbesondere 170°C oder höher, führt zu einer weiteren Verringerung von Restchlorgehalten und somit zu einem erhöhten Anteil an terminalen Doppelbindungen im Reaktionsprodukt.

[0057] Die in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Polyisobutene weisen einen hohen Gehalt an olefinisch ungesättigten Endgruppen der allgemeinen Formel (A) und/oder (B) herstellten. Der Endgruppengehalt liegt in der Regel bei wenigstens 80 Mol%, insbesondere wenigstens 90 Mol%, und besonders bevorzugt wenigstens 95 Mol%, bezogen auf die Polymerketten. Die auf diese Weise hergestellten Polyisobutene weisen eine enge Molekulargewichtsverteilung auf, die durch eine Polydispersität  $D = \overline{M}_w/\overline{M}_n$  unterhalb 1,4, vorzugsweise unterhalb 1,3, und insbesondere unterhalb 1,2, z. B. im Bereich von 1,05 bis 1,2 charakterisiert ist.

[0058] Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäß erhaltenen Polyisobutene neben der geringen Polydispersität auch einen günstigen Wert für die Lage des Maximums der Molekulargewichtsverteilung ( $M_p$ ) auf. So liegt das Peakaximum  $M_p$  der Molekulargewichtsverteilung der erfindungsgemäßen Polyisobutene vorzugsweise weniger als 10% über dem Wert des zahlenmittleren Molekulargewichts. In vielen Fällen liegt das Peakaximum  $M_p$  sogar weniger als 8% oder sogar weniger als 6% oberhalb des zahlenmittleren Molekulargewichts.

[0059] Alle Angaben zu Molekulargewichten beziehen sich auf Werte, wie sie mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelt wurden. Die Gelpermeationschromatographie erfolgte mit THF als Fließmittel und  $CS_2$  als Referenz an zwei hintereinander geschalteten Säulen (L 300 mm, d 7,8 mm), wobei die erste Säule mit Styragel HR5 (Molekulargewichtsbereich 50000 bis  $4 \times 10^6$ ) und die zweite Säule mit Styragel HR3 (Molekulargewichtsbereich 200 bis 30000) der Fa. Waters gepackt waren. Die Detektion erfolgte über ein Differentialrefraktometer. Als Standards zur Bestimmung des Isobutenblocks wurden käufliche Polyisobutenstandards im Molmassenbereich 224 bis 1000000 der Fa. Polymer-Standards Service, Mainz, eingesetzt.

[0060] Die Einführung der Funktionalität X in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in an sich bekannter Weise. Übersichten über geeignete Verfahren zur Aminofunktionalisierung findet man in EP-A 382 405, den nachfolgend aufgeführten Schriften sowie in WO 98/20053 und dort zitierte Literatur. Zudem sind in der Literatur zahlreiche Verfahren zur Herstellung OH- oder Aldehydfunktionalisierter Polyisobutene beschrieben. (siehe z. B. EP-A 468 966). Die so hergestellten Polyisobuten-Derivate können in an sich bekannter Weise durch reduktive Aminierung aminofunk-



tionalisiert werden.

[0061] Beispiele für geeignete Funktionalisierungsverfahren sind die nachfolgend aufgeführten, aus der Literatur bekannten Funktionalisierungsverfahren (1) bis (7):

- (1) Hydroformylierung des Polyisobutens mit nachfolgender reduktiver Aminierung des Hydroformylierungsprodukts in Gegenwart von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen oder Hydroformylierung des Polyisobutens in Gegenwart von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen unter reduzierenden Bedingungen wie in EP-A 244 616 oder WO 94/24231 beschrieben;
- (2) Hydroborierung des Polyisobutens mit anschließender oxidativer Spaltung des Boran-Addukts (siehe J. P. Kennedy und B. Ivan "Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering", S. 178f.) und nachfolgender reduktiver Aminierung in Gegenwart von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen etc. in an sich bekannter Weise;
- (3) Hydroborierung oder Hydroformylierung unter reduzierenden Bedingungen zu einem Polyisobutenyl-Alkohol, gefolgt von einer Alkoxylierung und einer reduktiven Aminierung in Gegenwart von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen (siehe EP-A 277 345, WO 98/20053 und WO 00/50543)
- (4) Umsetzung des Polyisobutens mit einem Stickoxid-haltigen Oxidans und anschließende Reduktion der so eingeführten NO<sub>x</sub>-Gruppen zu NH<sub>2</sub>-Gruppen, vgl. z. B. DE-A 44 25 834, WO 96/03367, WO 96/03479, WO 97/03946;
- (5) Epoxidierung des Polyisobutens und anschließende Umsetzung des Epoxidierungsprodukts mit Ammoniak, einem Amin oder einem Aminoalkohol, gegebenenfalls mit anschließender oder gleichzeitiger Eliminierung von Wasser und katalytischer Reduktion, vgl. z. B. WO 92/12221, WO 92/14806, EP-A 476 485, EP 539 821, EP-A 696572 und DE-A 196 20 262;
- (6) Hydrocyanierung des Polyisobutens unter saurer Katalyse und anschließende Hydrolyse im Sinne einer Ritter-Reaktion wie in DE-OS 20 61 057 oder EP-A 567 810 beschrieben (zur Ritter-Reaktion siehe auch Houben-Weyl E5, S. 1032-1041 (1985) bzw. Houben-Weyl, XI/1 S. 994f. (1957); oder
- (7) Umsetzung des Polyisobutens mit Phenol unter Friedel-Crafts-Bedingungen und nachfolgende Umsetzung des Polyisobutenylphenols mit Formaldehyd und Amin oder Diamin im Sinne einer Mannich-Reaktion (siehe z. B. EP-A 647 700, US 4,117,011, EP-A 831141).

[0062] Unter den oben beschriebenen Methoden sind die Methoden (1) bis (5) besonders bevorzugt. Die in diesen Methoden sowie in Methode (7) eingesetzten Amine weisen in der Regel die der Gruppe II zugrundeliegende Struktur auf. Beispiele für geeignete Amine sind neben Ammoniak, Ethylen-1,2-diamin, Propylen-1,2-diamin, Propylen-1,3-diamin, Butylendiamin, die Monoalkyl-, Dialkyl- und Trialkylderivate dieser Amine, wie z. B. N,N-Dimethylpropylen-1,3-diamin. Ferner können Polyalkylenpolyamine eingesetzt werden, deren Alkylreste nicht mehr als 6 C-Atome aufweisen, beispielsweise Polyethylenpolyamine, wie Diethylenetriamin, Triethylenetetramin und Tetraethylenpentamin und Polypropylenpolyamine. Ebenfalls geeignet sind Mono- oder Dialkylamine, in denen die Alkylreste durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sind und die gegebenenfalls auch Hydroxygruppen oder weitere Aminogruppen aufweisen können wie 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, Ethanolamin, 3-Aminopropanol, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin. Weitere Beispiele sind N-Amino-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkylpiperazine. Bevorzugt verwendet man Ammoniak. Die in den Methoden (1) bis (7) erhaltenen Polyisobutenamine können darüberhinaus noch alkoxyliert werden, indem man sie in bekannter Weise, gegebenenfalls unter Zusatz von Alkoxiden als Katalysatoren, mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylloxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder 1,2-Butylenoxid umsetzt. Bevorzugt werden die Alkylloxide im Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 2, bezogen auf die Stickstoffatome in II eingesetzt. Verfahren hierzu sind aus dem Stand der Technik bekannt. Hierbei wird zunächst Alkylloxid an die NH-Bindung unter Ringöffnung addiert. Weiteres Alkylloxid wird dann an die hierbei freigesetzte OH-Gruppe in Gegenwart geeigneter Katalysatoren addiert, z. B. unter OH-Katalyse analog der in EP-A 398 100 beschriebenen Methode oder unter Verwendung von DMC-Katalysatoren (Doppelmetallcyanid-Katalysatoren) analog der in WO 00/14045 beschriebenen Methode.

[0063] Die erfindungsgemäßen Polyisobutenamine zeichnen sich gegenüber den Polyisobutenaminen des Standes der Technik bei gleichem zahlenmittleren Molekulargewicht sowohl durch eine verbesserte Detergenswirkung als auch durch verbesserte Viskositätseigenschaften, insbesondere bei tiefer Temperatur, aus. Diese Wirkung kommt insbesondere beim Einsatz als Kraftstoffadditiv zum Tragen. Aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polyisobutenamine können diese mit deutlich geringeren Mengen an Hilfsstoffen wie Trägerölen eingesetzt werden ermöglichen so bei guter bis sehr guter Wirksamkeit einen deutlich reduzierten Gesamtanteil an Additiven in den Zusammensetzungen.

[0064] Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyisobutenamine I als Kraftstoffadditive.

[0065] Zur Additivierung geeignete Kraftstoffe sind grundsätzlich alle für Ottomotoren geeignete Benzine, die neben Kohlenwasserstoffen als Hauptbestandteil auch andere niedermolekulare Komponenten, z. B. Alkohole wie Methanol, Ethanol oder tert.-Butanol sowie Ether, z. B. Methyl-tert.-butylether enthalten können. Weiterhin enthalten die Kraftstoffe meist weitere Zusätze wie Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren, Antioxidantien, Demulgatoren, Antistatika oder Ferrocene. Die erfindungsgemäßen Polyisobutenamine werden vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 5000 ppm und insbesondere in einer Menge von 50 bis 1000 ppm dem Kraftstoff zugesetzt.

[0066] Die erfindungsgemäßen Polyisobutenamine I werden in der Regel zusammen mit sogenannten Trägerölen eingesetzt. Trägeröle sind z. B. aus K. Owen, Gasoline and Diesel Fuel Additives, John Wiley & Sons, 1989 bekannt. Insbesondere eignen sich Trägeröle auf Basis von Polyalkylen glykolen, z. B. deren Ether und/oder Ester, wie sie in der US 5,004,478 oder der DE-A 38 38 918 beschrieben sind. Auch die Umsetzungsprodukte von langkettigen Alkanolen oder langkettigen Aminen mit Alkylloxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder 1,2-Butylenoxid (Alkoxylierungsgrad vorzugsweise im Bereich von 10 bis 50), wie sie z. B. aus der US 4,877,416 bekannt sind, Propoxylate von Dialkylphe-



nolen wie in der DE-A 41 42 241 beschrieben, sowie mineralische Trägeröle (Kohlenwasserstofföle, Grundöle), insbesondere solche der Viskositätsklasse Solvent Neutral (SN) 500–2000, Olefinpolymerisate mit Molekulargewichten  $\bar{M}_N$  400 bis 1800, vor allem auf Basis von Poly-n-buten oder Polyisobuten (hydriert oder nicht hydriert). Der Anteil an Trägeröl, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kraftstoffs liegt in der Regel im Bereich von 10 bis 1000 ppm, vorzugsweise 20 bis 500 ppm. Bezogen auf das Polyisobutenamin ist ein geringerer Anteil erforderlich als bei bekannten Kraftstoffadditiven auf Basis von Polyisobutenaminen. Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von Polyisobutenamin I zu Trägeröl im Bereich wenigstens 1 : 1 und liegt vorzugsweise im Bereich von 1 : 1 bis 20 : 1 und insbesondere im Bereich 3 : 2 bis 10 : 1. Die erfindungsgemäßen Polyisobutenamine können auch ohne Trägeröl als Kraftstoffadditive eingesetzt werden.

[0067] Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Additivkonzentrate. Diese enthalten das Polyisobutenamin I in der Regel in einer Menge von 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats, sowie die übrigen Additive, gegebenenfalls Lösemittel und gegebenenfalls Trägeröle. Weiterhin können die Additivkonzentrate auch übliche Detersensadditive enthalten, wie sie z. B. aus J. Falbe et al., Tenside und Mineralöladditive, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978, S. 223ff oder K. Owen (loc. cit) S. 23ff beschrieben sind. Ihr Anteil wird allerdings in der Regel den Anteil an erfindungsgemäßen Polyisobutenen nicht überschreiten und liegt vorzugsweise unterhalb 25 Gew.-% und insbesondere unterhalb 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Polyisobutenamin I und üblichem Detersensadditiv.

[0068] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken.

## I. Analytik

[0069] Die Bestimmung des Molekulargewichts ( $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ) erfolgte in der oben beschriebenen Weise mittels GPC, Massenspektrometrie und/oder mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Der Doppelbindungsanteil wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (Integration der Vinylprotonen gegen Methyl- und Methylenprotonen) oder über den Chlorgehalt ermittelt. Der Restchlorgehalt wurde elementaranalytisch bestimmt.

## II. Herstellung der Polyisobutenamine

### IIa. Herstellung der Polyisobutene

#### Herstellungsbeispiel 1

Herstellung eines Polyisobutens mit einem  $\bar{M}_n$  von 670

[0070] Als Reaktionsgefäß wurde ein 2 l-Vierhalskolben eingesetzt, der mit Trockeneiskühler, Tropftrichter, Thermometer, Septum, Magnetrührer und einem weiteren Tropftrichter, der ein Bett aus Molekularsieb (3 Å, 250 g; 16 h bei 150°C/2 mbar getrocknet) und einen Trockeneiskühler aufweist, ausgerüstet ist. Das Reaktionsgefäß wurde durch zweimaliges Evakuieren und Spülen mit trockenem Stickstoff getrocknet. Man gab durch das Septum 260 g (1 mol) Tetraisobutenylchlorid und 0,38 g (2 mmol) 2,6-Di-tert.-Butylpyridin in den Kolben. Dann wurden nacheinander 400 ml getrocknetes Methylenchlorid und 400 ml getrocknetes Hexan in den Tropftrichter mit dem Bett aus Molekularsieb einkondensiert und so zugetropft, dass die mittlere Verweilzeit im Molekularsieb etwa 15 Minuten betrug. Anschließend wurden im gleichen Tropftrichter 448,9 g (8 mol) Isobuten kondensiert und über das Molekularsieb mit gleicher Verweilzeit in den Kolben gegeben. Man kühlte den Kolbeninhalt mit einem Trockeneis/Aceton-Kühlbad unter Rühren auf -78°C und gab über das Septum 379,42 g (2 mol) Titan-tetrachlorid zu. Nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten wurde die Reaktion durch Zugabe von 50 ml Isopropanol abgebrochen, das Reaktionsgemisch auf 0°C erwärmt und dreimal mit je 200 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bei 200°C bis zum Enddruck von 2 mbar im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und mit basischem Aluminiumoxid behandelt.

[0071] 690 Gramm klares Öl,  $\bar{M}_N = 670$  Dalton,  $\bar{M}_w/\bar{M}_N = 1,18$ ; Viskosität bei 100°C 43 mm<sup>2</sup>/s; Anteil terminaler Doppelbindungen 65%, Chlorgehalt unter 1 ppm.

#### Herstellungsbeispiel 2

Herstellung eines Polyisobutens mit  $\bar{M}_N$  von 1300

[0072] Herstellungsbeispiel 2 wurde analog zu Herstellungsbeispiel 1 durchgeführt, jedoch wurden 78 g (0,3 mol) Tetraisobutenylchlorid, 113,8 g (0,6 mol) Titan-tetrachlorid und 336,7 g (6 mol) Isobuten eingesetzt; 408 g klares Öl,  $\bar{M}_N = 1300$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_N = 1,15$ ; Gehalt an terminalen Doppelbindungen 65%, Viskosität bei 100°C 103 mm<sup>2</sup>/s; Chlorgehalt 3 ppm.

### IIb. Aminofunktionalisierung der Polyisobutene

#### Beispiel 1

Aminofunktionalisierung des Polyisobutens aus Herstellungsbeispiel 1

[0073] In einem 2 l-Rührkolben aus Glas wurden 1200 ml einer 1 molaren  $\text{BH}_3$ -Lösung in THF vorgelegt, auf 0°C gekühlt und 210 g Polyisobuten aus Beispiel 1 so zugegeben, dass die Temperatur bei 0°C gehalten werden konnte. Nach 5 Stunden Reaktionszeit bei 0°C wurde auf -10°C abgekühlt und wässrige Natriumhydroxid-Lösung (6n; 250 ml) unter

starkem Rühren so zugegeben, dass die Temperatur nicht über 0°C stieg. Sobald die Zugabe beendet war, wurde 30%-iges Wasserstoffperoxid (187 ml; 1,65 mol) so zugesetzt, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches 40°C nicht überstieg. Danach wurde noch zwei Stunden bei 40°C kräftig gerührt. Anschließend wurden die Phasen getrennt, die organische Phase durch Abdestillieren von 1000 ml THF bei 40°C im Vakuum eingeeengt, mit 300 ml Heptan und 50 ml Isopropanol versetzt und mit Wasser gewaschen (dreimal 500 ml). Anschließend wurde das Lösungsmittel bei 150°C im Vakuum bis zu einem Enddruck von 2 mbar abdestilliert. Der Rückstand wies eine Hydroxyl-Zahl von 14,1 auf und enthielt 7,8 Gew.-% unumgesetztes Polyisobuten (bestimmt durch HPLC).

[0074] Dieser Rückstand wurde anschließend mit Isododecan in eine 50 gew.-%ige Lösung überführt und in einem Hub-Rührautoklaven bei 190°C und 190 bar Wasserstoffdruck in Gegenwart von 30 Gew.-% Ammoniak, bezogen auf die eingesetzte Lösung, mit einer Verweilzeit von einer Stunde über einem Hydrierungskontakt reduktiv aminiert. Nach Abkühlen des Reaktionsgemischs und Abgasen des überschüssigen Ammoniaks bei 40°C und Normaldruck wurde das erhaltene Produkt neutral gewaschen. Die titrimetrische Bestimmung der Aminzahl ergab einen Wert von 38,2, die Funktionalisierungsausbeute lag bei 98%.

## Beispiel 2

### Aminofunktionalisierung des Polyisobutens aus Herstellungsbeispiel 2

[0075] Die Hydroborierung/oxidative Spaltung und anschließende reduktive Aminierung wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt. Der Funktionalisierungsgrad betrug 98 Gew.-%, die Aminzahl 20,4.

### III. Prüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften als Kraftstoffadditive

[0076] In einem Opel Kadett-Motor wurde die Einlassventilsauberkeit gemäß CEC-Methode F-05-A-93 getestet. Hierfür wurde ein marktüblicher Eurosuper-Grundkraftstoff gemäß EN 228 eingesetzt, welchem entweder kein Kraftstoffadditiv (Vergleichsbeispiel 1) oder ein nicht erfindungsgemäßes Kraftstoffadditiv auf Basis von Polyisobutenaminen (Vergleichsbeispiel 2) oder ein erfindungsgemäßes Polyisobutenamin zugesetzt wurde (Beispiel 1 und Beispiel 2). Die Konzentration an Polyisobutenamin in den additvierten Kraftstoffen betrug jeweils 200 mg pro Kilogramm Grundkraftstoff.

[0077] Das nicht erfindungsgemäße Kraftstoffadditiv aus Vergleichsbeispiel 2 ist ein handelsübliches Isobutenamin (Kerocom PIBA) der Fa. BASF auf Basis eines Polyisobutens mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 und einer Polydispersität von 1,65, das durch Hydroformylierung und anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak gemäß Beispiel 1 der EP-A 244 616 erhalten wurde.

[0078] Zur Bestimmung des Ventilsteckens gemäß CEC F-16-T96 wurden wie oben beschrieben drei additvierte Kraftstoffe hergestellt, wobei hier die Konzentrationen an Polyisobutenamin 1 g pro Kilogramm Grundkraftstoff betrug. Diese additvierten Kraftstoffe wurden mit einem Referenz-Trägeröl aus Poly-1-butenoxid (Kerocom®3364 der BASF-Aktiengesellschaft) in Konzentrationsschritten von 0,03 g pro kg additvierten Kraftstoff versetzt, sodass Kraftstoffe mit Trägerölkonzentrationen von 0,03 g/kg bis 0,15 g/kg erhalten wurden. Der Zusatz von Trägeröl verringert dabei mit zunehmender Konzentration die Viskosität des additvierten Kraftstoffs und somit auch die Neigung zum Ventilstecken. Anschließend wurde mittels der CEC-F-1b-T96-Methode bei 5°C bestimmt, welche Konzentration an Trägeröl benötigt wird, um zuverlässig ein Ventilstecken unter den Versuchsbedingungen zu verhindern. In Tabelle 1 sind die Konzentrationen an Trägeröl angegeben, bei denen der Test erfolgreich, d. h. ohne Ventilstecken, bestanden wurde und ab welcher Konzentration ein unerwünschtes Ventilstecken beobachtet wurde. Vorteilhaft bei diesem Test sind daher Polyisobutenamine, die den Test bei einer möglichst geringen Zugabe von Trägeröl bestehen, da dies auf ein besonders günstiges Viskositätsverhalten hinweist. Aus dem Vergleich der in Tabelle 1 zusammengefassten Daten ist ersichtlich, dass sich die erfindungsgemäßen Polyisobutenamine durch gute bis sehr gute Ventilreinhaltung bei deutlich überlegenem Viskositätsverhalten auszeichnen.

Tabelle 1

Bsp.	$\overline{M}_N^{1)}$	$\overline{M}_n/\overline{M}_w^{2)}$	Ventilabla- gerungen [mg/Ventil]	Ventilstecken	
				Trägeröl [g/kg] <sup>3)</sup>	Bewertung
VB1	-	-	530	-	bestanden
VB2	1000	1,65	12	1,2	bestanden
				0,9	nicht bestanden
B1	670	1,18	15	0,3	bestanden
				0,0	nicht bestanden
B2	1300	1,15	5	0,9	bestanden
				0,6	nicht bestanden

1)  $\overline{M}_N$  = Zahlenmittleres Molekulargewicht des Polyisobutenylrestes

2)  $\overline{M}_w$  = Gewichtsmittleres Molekulargewicht;

$\overline{M}_n/\overline{M}_w$  = Polydispersität

3) Kraftstoff Eurosuper gemäß EN 228, Konzentration des Trägeröls  
in Gramm pro Kilogramm Kraftstoff

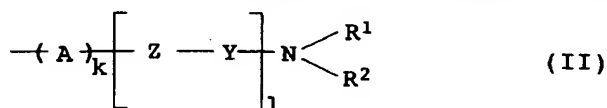
#### Patentansprüche

1. Polyisobutenamine der allgemeinen Formel I:

R-X (I)

worin R für einen Polyisobutenylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $\overline{M}_N$  im Bereich von 500 bis 1500 steht, der eine Polydispersität  $\overline{M}_w/\overline{M}_N$  unterhalb von 1,4 aufweist und X für einen Aminogruppen aufweisenden organischen Rest steht.

2. Polyisobutene nach Anspruch 1, worin X ausgewählt ist unter einem Rest der allgemeinen Formel II

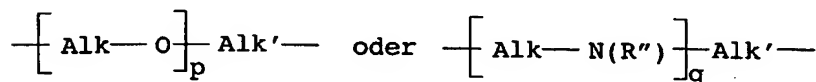


worin k und l unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten,

A Methylen oder Phenylen bedeutet,

Z für Sauerstoff oder NR' steht, worin

R' Wasserstoff, Alkyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder eine Gruppe -Y-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> bedeutet, -Y- eine Gruppe



bedeutet, worin Alk für C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen steht, p und q unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 25 und R'' für Wasserstoff, Alkyl oder Aryl stehen, und Alk' für Alkylen, das durch 1, 2 oder 3 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder für Cycloalkylen steht,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, Aryl oder Aralkyl oder eine Gruppe Y-NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> steht, worin Y die zuvor genannten Bedeutungen hat und R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, Aryl oder Aralkyl stehen, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten, gesättigten Heterocyclen bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, ausgewählt unter Sauerstoff und Stickstoff, enthält,

R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> auch für R oder -CH<sub>2</sub>-R stehen kann, sofern l = 0 ist, wobei R die oben angegebene Bedeutung besitzt, oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten, gesättigten Heterocyclen bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, ausgewählt unter Sauerstoff und Stickstoff, enthält.

3. Polyisobutene nach Anspruch 2, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff,

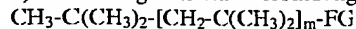
C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Aminoethyl, 3-Aminopropyl, 2-Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminoethyl, 3-Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)aminopropyl, oder Resten der Formel [CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O]<sub>p</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH und [CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH]<sub>q</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, oder worin NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> für einen Piperidin-, Piperazin-, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)piperazin- oder einen Morpholin-Rest steht und p' und q' unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 20 stehen.

4. Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenaminen der allgemeinen Formel I gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man

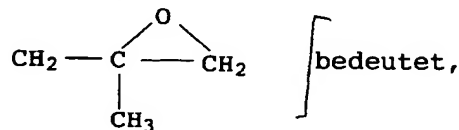
i) Isobuten in Gegenwart eines Initiatorsystems, umfassend

a) eine Lewis-Säure, ausgewählt unter kovalenten Metallchloriden und Halbmctallchloriden,

b) und wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel III,



worin m für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht und FG Halogen, OH, Alkyloxy, Acyloxy, CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OH oder eine Gruppe



bedeutet,

in einem gegenüber der Lewis-Säure inerten Lösungsmittel bei einem Molverhältnis von Lewisäure zu Verbindung III im Bereich von 5 : 1 bis 1 : 20 polymerisiert, wobei man ein Polyisobuten mit einem Gehalt olefinischer Endgruppen von wenigstens 80 Mol% erhält, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $\bar{M}_N$  im Bereich von 500 bis 1300 und eine Polydispersität  $\bar{M}_W/\bar{M}_N$  unterhalb von 1,4 aufweist,

ii) an den olefinischen Doppelbindungen des in Schritt i) erhaltenen Polyisobutens einen Aminogruppen aufweisenden Rest in sich bekannter Weise einführt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung III in einer Menge von 0,02 bis 0,3 mol je mol Isobuten einsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Lewis-Säure ausgewählt ist unter Titan(IV)chlorid und Bortrichlorid.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Initiatorsystem zusätzlich wenigstens eine aprotisch polare Verbindung IV aufweist, die zur Komplexbildung mit der Lewis-Säure oder dem unter Reaktionsbedingungen gebildeten Carbokation oder kationogenen Komplex aus Lewis-Säure und Verbindung III geeignet ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung IV ausgewählt ist unter Pyridin, Alkylpyridinen und nicht polymerisierbaren, aprotischen siliziumorganischen Verbindungen mit wenigstens einer Si-O-Bindung.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung IV und die Verbindung III in einem Molverhältnis von IV : III im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 1000 einsetzt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel für die Polymerisation ausgewählt ist unter Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 10 C-Atomen, inerten Halogenkohlenwasserstoffen 1 bis 3 C-Atomen und deren Mischungen.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Gewinnung der Polyisobutene das Lösungsmittel bei Temperaturen von wenigstens 150°C entfernt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die funktionelle Gruppe X in Schritt ii) durch Umsetzung des in Schritt i) erhaltenen Polyisobutens gemäß einem der nachfolgenden Verfahren (1) bis (7) und gegebenenfalls eine sich anschließende Alkoxylierung einführt:

(1) Hydroformylierung des Polyisobutens mit nachfolgender reduktiver Aminierung des Hydroformylierungsprodukts in Gegenwart von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen sowie Hydroformylierung des Polyisobutens in Gegenwart von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen unter reduzierenden Bedingungen;

(2) Hydroborierung des Polyisobutens mit anschließender oxidativer Spaltung des Boran-Addukts und nachfolgender reduktiver Aminierung in Gegenwart von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen;

(3) Hydroborierung oder Hydroformylierung unter reduzierenden Bedingungen zu einem Polyisobutenyl-Alkohol, gefolgt von einer Alkoxylierung und einer reduktiven Aminierung in Gegenwart von Ammoniak, Aminen oder Aminoalkoholen;

(4) Umsetzung des Polyisobutens mit einem Stickoxid-haltigen Oxidans und anschließende Reduktion der so eingeführten NO<sub>x</sub>-Gruppen zu NH<sub>2</sub>-Gruppen;

(5) Epoxidierung des Polyisobutens und anschließende Umsetzung des Epoxidierungsprodukts mit Ammoniak, einem Amin oder einem Aminoalkohol mit anschließender oder gleichzeitiger Eliminierung von Wasser und katalytischer Reduktion;

(6) Hydrocyanierung des Polyisobutens unter saurer Katalyse und anschließende Hydrolyse im Sinne einer Ritter-Reaktion oder;

(7) Umsetzung mit Phenol unter Friedel-Crafts-Bedingungen und nachfolgende Umsetzung des Polyisobutenylphenols mit Formaldehyd und Amin im Sinne einer Mannich-Reaktion.

13. Verwendung eines Polyisobutenamins gemäß Anspruch 1 als Detergensadditiv in Kraftstoffzusammensetzungen.

14. Additiv-Konzentrat, enthaltend neben üblichen Additivkomponenten wenigstens ein Polyisobutenamin gemäß

# DE 102 15 108 A 1

Anspruch 1 in Mengen von 0,1 bis 80 Gew.-%.

15. Kraftstoffzusammensetzung, enthaltend eine Hauptmenge eines flüssigen Kohlenwasserstoffkraftstoffs sowie eine detergensaktive und/oder viskositätsverbessernde Menge wenigstens eines Polyisobutenamins nach Anspruch 12.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -